(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2002年12月19日(19.12.2002)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 02/100356 A1

井田町大字人見1-10 信越化学工業株式会社シリ

コーン電子材料研究所内 Gunma (JP). 亀井 正直

(KAMEI, Masanao) [JP/JP]; 〒379-0224 群馬県 碓氷 郡 松井田町大字人見1-10 信越化学工業株式会社

シリコーン電子材料研究所内 Gunma (JP). 橘 清美 (TACHIBANA, Kiyomi) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都 千

代田区 大手町2-6-1 信越化学工業株式会社内 Tokyo

0021 東京都 新宿区 歌舞伎町2-41-12 岡埜ビル7階

(74) 代理人: 淹田 清暉, 外(TAKITA,Seiki et al.); 〒160-

A61K 7/00, 7/48, 7/02, (51) 国際特許分類7: 7/025, 7/032, 7/06, 7/075, 7/42, 7/32

(21) 国際出願番号:

PCT/JP02/05460

(22) 国際出願日:

2002年6月3日(03.06.2002)

2001年6月7日(07.06.2001) JP

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

特願2001-172334

日本語

(30) 優先権データ:

(81) 指定国 (国内): JP, KR, US.

Tokyo (JP).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越化学 工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.)

[JP/JP]; 〒100-0004 東京都 千代田区 大手町2-6-1 Tokyo

(JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

添付公開書類:

(JP).

国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小野 猪智郎 (ONO,Ichiro) [JP/JP]; 〒379-0224 群馬県 碓氷郡 松

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SURFACE-TREATED POWDER AND COSMETIC PREPARATION

(54) 発明の名称: 表面処理粉体及び化粧料

(57) Abstract: A powder the surface of which has been treated with an acrylic/silicone copolymer having at least one hydrolyzable silyl group per molecule; and a cosmetic preparation comprising the powder. In the surface-treated powder, the proportion of the acrylic/silicone copolymer is preferably 0.1 to 30 parts by weight per 100 parts by weight of the untreated powder. The acrylic/silicone copolymer preferably comprises an acrylic backbone polymer and branches each comprising an organosiloxane polymer. The surface-treated powder is excellent in the blocking of surface activity and in water resistance and sebaceous resistance. The cosmetic preparation, which contains the surface-treated powder, gives an excellent use feeling, lasts well, and has excellent long-term

/続葉有/



(57) 要約:

1分子中に少なくとも1個の加水分解性シリル基を有するアクリル/シリコーン系共重合体によって表面処理されてなる表面処理粉体、及び 該粉体を含有してなる化粧料。

本発明の表面処理粉体は、表面処理前の該粉体100重量部に対する 該アクリル/シリコーン系共重合体の割合が0.1~30重量部である ことが好ましい。また、前記アクリル/シリコーン系共重合体は、アク リル系重合体から成る幹ポリマーと、オルガノポリシロキサンから成る 枝ポリマーとから成ることが好ましい。

本発明の表面処理粉体は表面活性の封鎖、耐水性及び耐皮脂性に優れ 、この表面処理粉体を含有する本発明の化粧料は、使用感に優れると共 に、化粧持ちの良い、経時安定性に優れた化粧料である。

明細書

表面処理粉体及び化粧料

5 <u>技術分野</u>

本発明は新規な表面処理粉体及びこれを含有する化粧料に関し、特に表面処理により表面活性の封鎖された粉体、及びこの粉体を含有させた、さらさらとした使用感を有すると共に、分散性、耐水性、耐皮脂性を有し化粧持ちの良好な、経時安定性を有する化粧料に関する。

10

15

背景技術

一般に、汗や涙及び皮脂など、人からの分泌物は化粧崩れの原因となるが、特にサンカット剤、メークアップ化粧料においては、化粧料が配合されている油剤に皮膚から分泌される皮脂が加わり、過剰に化粧料の粉体を濡らすことが化粧崩れの大きな要因となっている。そこで、皮膚上に残る化粧料中の油剤を減らすために、配合される油剤の一部として、オクタメチルシクロテトラシロキサンやデカメチルシクロペンタシロキサン等の揮発性油剤を用いることが試みられていた。

また、摩擦や水等も化粧持ちを悪化させる外的要因となる。そこで、 20 汗や涙などの水溶性物質によって起こる化粧持ちの悪さを改良するため に、或いは皮膚中の水溶性成分や皮脂等が失われることを防ぐと共に皮 膚の保護効果を持続させる目的で、シリコーン油を配合して撥水性を高 くすることが行なわれている。例えばジメチルポリシロキサンに代表さ れるシリコーン油は、軽い感触、優れた撥水性、及び高い安全性等の特 25 徴を持つために、近年、化粧料に用いる油剤として多用されている。一 方、酸化チタン、酸化亜鉛、ベンガラ等に代表される顔料やマイカ、セ

15

20

25

リサイト等の粉体は、基礎化粧品を始め、サンカット料、ネイルカラー、ネイルコート、ファンデーション、マスカラ、アイライナー等の化粧料等の分野で広く用いられているが、これら粉体は表面活性の封鎖、また耐水性、耐皮脂性などを付与するため、アルミナ処理、シリカ処理、油剤処理、金属石鹸処理、オルガノポリシロキサン処理などの表面処理したものを用いるのが一般的である。

特に近年は、分子内に反応性部位を有するオルガノポリシロキサンで 処理するケースが多く見られる。これは、上記のオルガノポリシロキサンが粉体の表面と化学結合を形成するため、粉体の表面を改質すると同 時に表面活性を封鎖するためにも有効であり、また処理が確実に行われ ること、溶剤系の化粧料に使用しても粉体の表面から処理剤が離脱する ことが無く、処理によって化粧料に特性変化が引き起こされることを少 なくすることが出来るため、効率の良いことが上げられる。

例えば、特許2719303号公報においては、粉体類100重量部に対してメチルハイドロジェンポリシロキサン12~60重量部で表面処理する方法が開示されている。また、特開平7-196946号公報では直鎖状の片末端アルコキシ変性シリコーンを用いた表面処理方法が開示されている。このように反応性オルガノポリシロキサンによる粉体処理は一般的に知られている技術であるが、いずれの場合も粉体表面の活性封鎖の効果が充分ではなく、特にメチルハイドロジェンポリシロキサン、ジメチルメチルハイドロジェンポリシロキサン)においては粉体に表面処理後も未反応のSi-Hが残存するため、その粉体を化粧料に配合した場合、化粧料の液性の条件によっては水素ガスが発生するなどの問題点があった。また片末端アルコキシ変性シリコーンで処理された粉体は、プレス状の粉末化粧料として使用する場合には、耐水性や耐皮脂性等に関する問題

点は少ないが、溶液系での使用においては処理効果が十分と言えるものではなかった。これは、メチルハイドロジェンポリシロキサン系の処理剤に比べて粉体と反応する反応点が少なく、粉体表面に未処理の部分が残るためと考えられる。

- 5 この様に、反応性オルガノポリシロキサン系の処理剤で処理された従来の粉体には優れた面があるものの、剤形の異なるすべての化粧料に有効であるというものではなかった。そこで、表面活性の封鎖、耐水性、耐皮脂性等について更に処理効果の向上した表面処理粉体が求められていた。
- 10 本発明者らは、表面活性の封鎖、耐水性及び耐皮脂性等が更に改善された表面処理粉体を得る為に鋭意研究した結果、1分子中に少なくとも1個の加水分解性シリル基を有するアクリル/シリコーン系共重合体で粉体を表面処理することにより、良好な表面処理粉体を得ることが出来ること、及びこの表面処理粉体を化粧料に配合することによって、使用感に優れると共に化粧持ちの良い経時安定性に優れた化粧料が得られることを見出し、本発明を完成した。

従って、本発明の第1の目的は、表面処理効果(表面活性の封鎖、耐水性、耐皮脂性)の向上した表面処理粉体を提供することにある。

本発明の第2の目的は、使用感に優れると共に、化粧持ちの良い経時 20 安定性に優れた化粧料を提供することにある。

発明の開示

本発明の上記の諸目的は、1分子中に少なくとも1個の加水分解性シ リル基を有するアクリル/シリコーン系共重合体によって表面処理され 25 てなる表面処理粉体、及び該粉体を含有してなる化粧料によって達成さ れた。 本発明の表面処理粉体は、1分子中に少なくとも1個の加水分解性シリル基を有するアクリル/シリコーン系共重合体で表面処理された粉体であって、表面処理前の該粉体100重量部に対する該アクリル/シリコーン系共重合体の割合が0.1~30重量部であることが好ましい。

また、前記アクリル/シリコーン系共重合体は、アクリル系重合体から成る幹ポリマーと、オルガノポリシロキサンから成る枝ポリマーとから成ることが好ましい。

更に、前記アクリル/シリコーン系共重合体は、

下記一般式(1)で表されるオルガノポリシロキサン化合物1~97重 10 量%、下記一般式(2)で表されるアクリル系モノマー0~95重量% 、及び、及び下記一般式(3)で表されるラジカル重合性シラン化合物 1~10重量%を共重合させて得られたものであることが好ましい。

$$R^{1}$$
 R^{1} R^{1} R^{1} R^{2} R^{2}

但し、式中のAは下記一般式(4)又は(5)

15
$$CH_2 = C (R^2) COOR^3 -$$
 (4)
 $CH_2 = C (R^2) C_6H_5 -$ (5)

(式中、R²は水素又はメチル基、R³は炭素数1~10のアルキレン 基、nは3~500を表す。)で表されるラジカル重合性基、R¹は、 それぞれ同種あるいは異種でもよい、炭素数1~30のアルキル基、ア リール基、アラルキル基及びフッ素置換アルキル基から選択される有機 基を表す。

25

5

$$CH_2 = C (R^4) COOR^5$$
 (2)

但し、式中のR⁴は水素又はメチル基、R⁵は炭素数1~30のアルキル基を表す。

$$B - S i (C H_3)_{3-m} (O R^6)_m$$
 (3)

5 但し、式中のBは下記一般式(6)又は(7)

$$CH_2 = C (R^7) COOR^8 - (6)$$

$$CH_2 = C (R^7) C_6 H_5 -$$
 (7)

式中、R⁷は水素又はメチル基、R⁸は炭素数1~10のアルキレン 基、nは3~500を表す。)で表されるラジカル重合性基、R⁶は炭 10 素数1~4のアルキル基又はアルケニル基、mは1~3を表す。

発明を実施するための最良の形態

本発明の表面処理粉体は、1分子中に少なくとも1個の加水分解性シリル基を有するアクリル/シリコーン系共重合体で粉体を処理することによって得られるものである。このアクリル/シリコーン系共重合体は1分子中に少なくとも1個の加水分解性シリル基を有するものであれば特に制限されることはなく、ブロック共重合体でもグラフト共重合体でも良いが、粉体への吸着性・反応性や表面処理粉体の性能の点から、幹ポリマーがアクリル系重合体で枝ポリマーがオルガノポリシロキサンから成るアクリル/シリコーン系グラフト共重合体であることが好ましい

このアクリル/シリコーン系グラフト共重合体の製造方法は特に制限されることはなく、予め製造されたアクリル系重合体に後からオルガノポリシロキサンを反応させることも可能であるが、製造や分子設計の容易さの点から、下記一般式(1)で表されるラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物、下記一般式(2)で表されるアクリル

10

15

系モノマー及び下記一般式(3)で表されるラジカル重合性シラン化合 物を共重合させるいわゆるマクロモノマー法が好適である。

$$R^{1}$$
 R^{1} R^{1} R^{1} R^{2} R^{3} R^{4} R^{5} R^{5} R^{5} R^{5} R^{5} R^{5} R^{5} R^{5}

但し、式中のAは下記一般式(4)又は(5)

$$CH_2 = C (R^2) COOR^3 -$$
 (4)

$$CH_2 = C (R^2) C_6H_5 -$$
 (5)

(式中、R²は水素又はメチル基、R³は炭素数1~10のアルキレン 基、nは3~500を表す。)で表されるラジカル重合性基、R¹は、 それぞれ同種あるいは異種でもよい、炭素数1~30のアルキル基、ア リール基、アラルキル基及びフッ素置換アルキル基から選択される有機 基を表す。

上記一般式(1)で表されるラジカル重合性基を有するオルガノポリ シロキサン化合物はシリコーンマクロモノマーと言われるものであり、 片末端にのみラジカル重合性基を有する化合物である。ここでAはラジ カル重合性を有する1価の有機基を表し、具体的には上記一般式 (4) 又は(5)で表すことができる。Aの具体例としては(メタ)アクリル 酸メチル基、(メタ) アクリル酸プロピル基、(メタ) アクリル酸デシル 基、スチリル基、αーメチルスチリル基などが例示される。R¹の具体 例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、 へキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、シクロヘ 20 キシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベン

10

ジル基、フェネチル基等のアラルキル基、トリフロロプロピル基、ノナフロロプチルエチル基等のフッ素置換アルキル基などが挙げられるが、表面処理粉体を化粧料に配合したときの油剤への分散性や化粧皮膜の耐水性、耐皮脂性、感触等の点から、大部分がメチル基であることが好ましい。nは3~500、好ましくは9~200の整数を表すが、3未満ではシリコーンの性能が不足するため表面処理粉体を化粧料に配合したときの油剤への分散性や化粧皮膜の耐水性、耐皮脂性等が十分に得られず、500を超えるとアクリル系モノマーやラジカル重合性シラン化合物との共重合性が悪くなりきちんとした共重合体が得られにくくなるためである。

上記式(1)で示されるラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物は、特開平7-224168号公報に記載の方法により合成することができるが、具体的には下記に示すものが挙げられる。

$$CH_{2}=C-C-O-(CH_{2})_{3}-SiO-(SiO)_{24}-Si-CH_{3}$$

$$CH_{2}=C-C-O-(CH_{2})_{3}-SiO-(SiO)_{24}-Si-CH_{3}$$

$$CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{2}$$

$$CH_{2}=C-C-O-(CH_{2})_{3}-SiO-(SiO)_{3}-Si-CH_{2}CH_{3}$$

$$CH_{2}=C-C-O-(CH_{2})_{3}-SiO-(SiO)_{20}-Si-CH_{2}CH_{3}$$

$$CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{5}$$

$$CH_{2}=C-C-O-(CH_{2})_{10}-SiO-(SiO)_{200}-Si-CH_{3}$$

$$CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{5}$$

$$CH_2 = C (R^4) COOR^5$$
 (2)

但し、式中のR⁴は水素又はメチル基、R⁵は炭素数1~30のアル 5 キル基を表す。

上記一般式(2)のアクリル系モノマーの具体例としては、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソ ープロピル、(メタ)アクリル酸 n ープチル、(メタ)アクリル酸 t ープ チル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 2 ーエチ ルヘキシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸ステア リル、(メタ)アクリル酸イソステアリル、(メタ)アクリル酸ベヘニル 等が挙げられるが、これらは単独でも2種以上を組み合わせて使用して もよい。

$$B - S i (C H_3)_{3-m} (O R^6)_m$$
 (3)

15 但し、式中のBは下記一般式(6)又は(7)

$$CH_2 = C (R^7) COOR^8 -$$
 (6)

$$CH_2 = C (R^7) C_6 H_5 -$$
 (7)

(式中、R⁷は水素又はメチル基、R⁸は炭素数1~10のアルキレン

基、nは3~500を表す。で表されるラジカル重合性基、R⁶は炭素数1~4のアルキル基又はアルケニル基、mは1~3を表す。)

本発明の加水分解性シリル基としては、下式

 $-Si(CH_3)_{3-m}(OR^6)_m$

5 (式中、R⁶とmは上記と同様)で表されるシリル基が好ましく、これは、上記一般式(3)で表されるラジカル重合性シラン化合物によって本発明のアクリル/シリコーン系共重合体に導入される。

また、一般式(3)で表されるラジカル重合性シラン化合物における Bは、前記Aと同様の基を表す。

10 この一般式(3)で表されるラジカル重合性シラン化合物の具体例としては、γーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γーメタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γーメタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γーメタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γーメタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γーメタクリロキシプロピルトリプトキシシラン、γーメタクリロキシプロピルトリプトキシシラン、γーアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、γーアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、スチリルトリエトキシシラン、スチリルトリエトキシシラン、スチリルトリオトキシシラン、スチリルトリメトキシシラン等が挙げられるが、これらは単独で使用しても2種以上を組み合わせて使用してもよい。

上記一般式(1)、(2) 及び(3) で表される化合物の共重合に使用 される割合は、一般式(1) のラジカル重合性基を有するオルガノポリ シロキサン化合物が1~97重量%、好ましくは5~90重量%、一般 35 式(2) のアクリル系モノマーが0~95重量%、好ましくは2~60 重量%、一般式(3) のラジカル重合性シラン化合物が1~10重量% 、好ましくは2~7重量%である。

一般式(1)のラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物が少なすぎると、表面処理粉体を化粧料に配合したときの油剤への分散性や化粧皮膜の耐水性、耐皮脂性等が十分に得られず、多すぎると粉体への吸着性や反応性が低下する。一般式(2)のアクリル系モノマーが多すぎると化粧皮膜の耐水性、耐皮脂性等が十分に得られない。また、一般式(3)のラジカル重合性シラン化合物が少なすぎると反応性が低下し、多すぎると粉体表面との反応だけでなく処理剤同士の反応も起こるため、粉体が凝集しやすくなる。

このアクリル/シリコーン系グラフト共重合体は上記成分の共重合に 10 よって得ることができるが、必要に応じてまた、本発明の特長を損なわ ない範囲でさらにその他のラジカル重合性化合物を併用することも可能 である。上記その他のラジカル重合性化合物としては、(メタ)アクリ ル酸、フマル酸、マレイン酸等のカルボン酸、(メタ) アクリル酸ヒド 15 ロキシエチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシプロピル等のヒドロキシ アルキルエステル、(メタ) アクリルアミド等の酸アミド、(メタ) アク リル酸パーフロロオクチルエチル、(メタ) アクリル酸パーフロロブチ ルエチル等のフッ素置換アルキルエステル、スチレン、アクリロニトリ ル、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、ポリオキシエチレンモノ(メタ) アクリレート、ポリオキシプロピレンモノ (メタ) アクリレート、ポリ 20 オキシ (エチレン・プロピレン) モノ (メタ) アクリレート、ポリカプ ロラクトンモノ (メタ) アクリレート、トリス (トリメチルシロキシ) シリルプロピルメタクリレート、トリス (トリメチルシロキシ) シリル スチレンなどが具体例として挙げられる。

25 本発明の表面処理粉体に使用されるアクリル/シリコーン系共重合体は、1分子中に少なくとも1個の加水分解性シリル基を有するものであ

れば特に分子量に制限はないが、GPCによるポリスチレン換算の重量 平均分子量で5,000~200,000のものが好適に使用される。 5,000未満では粉体に処理したときの効果が十分ではなく、200 ,000を超えると、表面処理粉体を化粧料に配合したときの使用性が 悪くなる。

アクリル/シリコーン系共重合体の製造方法には特に制限は無く、従 来から公知の溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状重合のいずれの方法 も適用可能であるが、重合体の均一性や分子量調整の容易さの観点から 、溶液重合が最も好ましい。この場合に用いられる溶媒としては上記成 分及び重合体を均一に溶解できるものが好ましい。このような溶媒とし 10 ては、トルエン、キシレン、エタノール、イソプロピルアルコール、n ーブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケト ン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、ジエチルエーテル 、テトラヒドロフランなどが具体例として挙げられる。重合開始剤とし ては、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等の有機過 15 酸化物、アゾビスイソプチロニトリル等のアゾ系化合物などの、通常の ラジカル重合開始剤を使用すればよい。また、重合体の分子量を制御す る為に、ドデシルメルカプタンやメルカプトプロピルトリメトキシシラ ンなどのメルカプト化合物を連鎖移動剤として使用してもよく、メルカ プトプロピルトリメトキシシラン等の加水分解性シリル基含有化合物の 20 場合には、重合体末端に加水分解性シリル基が導入されるという利点も ある。得られた重合体溶液は、このままあるいは希釈して粉体処理に供 してもよいが、溶剤を除去して重合体だけを取り出したり、さらに他の 溶剤に再溶解して使用してもよい。

25 また、本発明の表面処理粉体に使用される粉体としては、通常の化粧 料に用いられるものであれば、その形状 (球状、針状、板状等) や粒子 径 (煙霧状、微粒子、顔料級等)、粒子構造 (多孔質、無孔質等)を問わず、いずれのものも使用することができる。例えば無機粉体、有機粉体、界面活性剤金属塩粉体、有色顔料、パール顔料、金属粉末顔料、天然色素等があげられる。

無機粉体の具体例としては、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、成酸マグネシウム、タルク、マイカ、カオリン、セリサイト、白雲母、合成雲母、金雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、ケイ酸、無水ケイ酸、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ロウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、ヒドロキシアパタイト、バーミキュライト、ハイジライト、ベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、ゼオライト、セラミックスパウダー、第二リン酸カルシウム、アルミナ、水酸化アルミニウム、窒化ホウ素
5 変化ボロン、シリカ等が挙げられる。

有機粉体としては、ポリアミドパウダー、ポリエステルパウダー、ポリエチレンパウダー、ポリプロピレンパウダー、ポリスチレンパウダー、ポリウレタン、ベンゾグアナミンパウダー、ポリメチルベンゾグアナミンパウダー、テトラフルオロエチレンパウダー、ポリメチルメタクリンートパウダー、セルロース、シルクパウダー、ナイロンパウダー、12ナイロン、6ナイロン、ジメチルシリコーンを架橋した構造を持つ架橋型シリコーン微粉末、ポリメチルシルセスキオキサンの微粉末、スチレン・アクリル酸共重合体、ジビニルベンゼン・スチレン共重合体、ビニル樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、ケイ素樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネイト樹脂、微結晶繊維粉体、デンプン末、ラウロイルリジン等が挙げられる。

15

20

界面活性剤金属塩粉体(金属石鹸)としては、ステアリン酸亜鉛、ス テアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグ ネシウム、ミリスチン酸亜鉛、ミリスチン酸マグネシウム、セチルリン 酸亜鉛、セチルリン酸カルシウム、セチルリン酸亜鉛ナトリウム等が挙 げられ、有色顔料の具体例としては、酸化鉄、水酸化鉄、チタン酸鉄の 無機赤色顔料、γー酸化鉄等の無機褐色系顔料、黄酸化鉄、黄土等の無 機黄色系顔料、黒酸化鉄、カーボンブラック等の無機黒色顔料、マンガ ンバイオレット、コバルトバイオレット等の無機紫色顔料、水酸化クロ ム、酸化クロム、酸化コバルト、チタン酸コバルト等の無機緑色顔料、 紺青、群青等の無機青色系顔料、タール系色素をレーキ化したもの、天 然色素をレーキ化したもの、及びこれらの粉体を複合化した合成樹脂粉 体等が挙げられる。

パール顔料としては、酸化チタン被覆雲母、酸化チタン被覆マイカ、 オキシ塩化ビスマス、酸化チタン被覆オキシ塩化ビスマス、酸化チタン 被覆タルク、魚鱗箔、酸化チタン被覆着色雲母等:金属粉末顔料として は、アルミニウムパウダー、カッパーパウダー、ステンレスパウダー等 ;タール色素としては、赤色3号、赤色104号、赤色106号、赤色 201号、赤色202号、赤色204号、赤色205号、赤色220号 、赤色226号、赤色227号、赤色228号、赤色230号、赤色4 01号、赤色505号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、黄色20 3号、黄色204号、黄色401号、青色1号、青色2号、青色201 号、青色404号、緑色3号、緑色201号、緑色204号、緑色20 5号、橙色201号、橙色203号、橙色204号、橙色206号、橙 色207号等;天然色素としては、カルミン酸、ラッカイン酸、カルサ ミン、プラジリン、クロシン等から選ばれる粉体等が挙げられる。 25

これらの粉体のなかでも、本発明においては酸化亜鉛、酸化チタン、

15

又はマイカ、セリサイト、タルク、若しくはカオリンなどの体質顔料が 好ましい。

これらの粉体の表面処理剤として使用されるアクリル/シリコーン系 共重合体は、本来各種の用途に使用することができるものであるが、特 に粉体の表面処理剤として好適であることが判明した。このアクリル/ シリコーン系共重合体で表面処理した本発明の表面処理粉体は、表面活 性の封鎖が充分であると共に、処理粉体の耐水性、耐皮脂性に優れ、処理後に水素が発生することもなく、特に化粧料用途に有効である。この 場合、アクリル/シリコーン系共重合体と粉体の配合量は、粉体100 重量部に対して0.1~30重量部であることが好ましく、特に0.5 ~10重量部の範囲が好適である。

本発明のアクリル/シリコーン系共重合体によって表面処理された粉体は、例えば、以下の処理方法の中から適宜選択された公知の処理方法において、処理剤としてアクリル/シリコーン系共重合体を使用することによって得られる。

- 1. 目的の粉体を、処理剤を配合した水あるいは有機溶剤からなる処理剤中に分散して表面処理する方法。
- 2. 粉体と処理剤を混合したのち、ボールミル、ジェットミルなどの粉 砕器を用いて表面処理する方法。
- 20 3.処理剤を溶剤に配合し、粉体を分散させて表面に吸着させた後、乾燥して焼結させる方法。

本発明の表面処理粉体は、各種の用途に使用することができるが、スキンケア製品、メークアップ製品、頭髪製品、制汗剤製品、紫外線防御製品等の、特に皮膚や毛髪に外用されるすべての化粧料の原料として好適である。化粧料の種類及び剤形によって異なるが、本発明においては、上記アクリル/シリコーン系共重合体で表面処理した表面処理粉体を

10

15

、化粧料全体に対して0.1~99重量%配合することができる。

本発明の化粧料は、上記のA)表面処理粉体を必須成分として含有し、更に必要に応じてB)油剤、C)水、D)分子構造中にアルコール性水酸基を有する化合物、E)水溶性或いは水膨潤性高分子、F)本発明の表面処理粉体以外の粉体及び/又は着色剤、G)界面活性剤、H)架橋型オルガノポリシロキサン、並びにI)シリコーン樹脂から成る群から選択される少なくとも1種を含んでもよい。

本発明の化粧料には、その目的に応じて1種又は2種以上のB)油剤 を配合することができる。通常の化粧料に使用されるものであれば、固 体、半固体、液状、いずれの油剤も使用することができる。

また、B)油剤の少なくとも一部が常温で液状であることが好ましく、更に、B)油剤の少なくとも一部が、R 9 aSiO $_{(4-a)/2}$ (式中、R 9 は水素原子又は炭素数 $1\sim30$ のアルキル基、アリール基、アラルキル基及びフッ素置換アルキル基から選択される有機基、及びaは $0\leq a\leq 2$. 5を表す。)で表される直鎖又は環状のシリコーン油であることがより好ましく、更に、B)油剤の少なくとも一部が、フッ素基、又はアミノ基を有する油剤であることが特に好ましい。

例えば、天然動植物油脂類及び半合成油脂としては、アボガド油、アマニ油、アーモンド油、イボタロウ、エノ油、オリーブ油、カカオ脂、20 カポックロウ、カヤ油、カルナウバロウ、肝油、キャンデリラロウ、牛脂、牛脚脂、牛骨脂、硬化牛脂、キョウニン油、鯨ロウ、硬化油、小麦胚芽油、ゴマ油、コメ胚芽油、コメヌカ油、サトウキビロウ、サザンカ油、サフラワー油、シアバター、シナギリ油、シナモン油、ジョジョバロウ、セラックロウ、タートル油、大豆油、茶実油、ツバキ油、月見草1、トウモロコシ油、豚脂、ナタネ油、日本キリ油、ヌカロウ、胚芽油、馬脂、パーシック油、パーム油、パーム核油、ヒマシ油、硬化ヒマシ

油、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、ヒマワリ油、プドウ油、ベイベリーロウ、ホホバ油、マカデミアナッツ油、ミツロウ、ミンク油、綿実油、綿ロウ、モクロウ、モクロウ核油、モンタンロウ、ヤシ油、硬化ヤシ油、トリヤシ油脂肪酸グリセライド、羊脂、落花生油、ラノリン、液状ラノリン、還元ラノリン、ラノリンアルコール、硬質ラノリン、酢酸ラノリン、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、POEラノリンアルコールエーテル、POEラノリンアルコールアセテート、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、POE水素添加ラノリンアルコールエーテル、卵黄油等が挙げられる。但し、POEはポリオキシエチレンを意味する。

炭化水素油として、オゾケライト、スクワラン、スクワレン、セレシン、パラフィン、パラフィンワックス、流動パラフィン、プリスタン、ポリイソプチレン、マイクロクリスタリンワックス、ワセリン等;高級脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸(EPA)、ドコサヘキサエン酸(DHA)、イソステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等が挙げられる。

高級アルコールとしては、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコー20 ル、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オレイルアルコール、イソステアリルアルコール、ヘキシルドデカノール、オクチルドデカノール、セトステアリルアルコール、2ーデシルテトラデシノール、コレステロール、フィトステロール、POEコレステロールエーテル、モノステアリルグリセリンエーテル(パチルアルコール)、モノオレイルグリセリルエーテル(セラキルアルコール)等が挙げられる。

エステル油としては、アジピン酸ジイソプチル、アジピン酸2-ヘキ シルデシル、アジピン酸ジー2ーヘプチルウンデシル、モノイソステア リン酸N-アルキルグリコール、イソステアリン酸イソセチル、トリイ ソステアリン酸トリメチロールプロパン、ジー2-エチルヘキサン酸エ チレングリコール、2-エチルヘキサン酸セチル、トリー2-エチルヘ 5 キサン酸トリメチロールプロパン、テトラー2-エチルヘキサン酸ペン タエリスリトール、オクタン酸セチル、オクチルドデシルガムエステル 、オレイン酸オレイル、オレイン酸オクチルドデシル、オレイン酸デシ ル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、クエン酸トリエチル、コハ 10 ク酸2ーエチルヘキシル、酢酸アミル、酢酸エチル、酢酸プチル、ステ アリン酸イソセチル、ステアリン酸ブチル、セバシン酸ジイソプロピル 、セバシン酸ジー2ーエチルヘキシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、 パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、パルミ チン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-ヘプチルウンデシル、1 2-ヒドロキシステアリル酸コレステリル、ジペンタエリスリトール脂 15 肪酸エステル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデ シル、ミリスチン酸2-ヘキシルデシル、ミリスチン酸ミリスチル、ジ メチルオクタン酸ヘキシルデシル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ヘキ シル、N-ラウロイルーL ーグルタミン酸- 2 -オクチルドデシルエス テル、リンゴ酸ジイソステアリル等;グリセライド油としては、アセト 20 グリセリル、トリイソオクタン酸グリセリル、トリイソステアリン酸グ リセリル、トリイソパルミチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセ リル、ジー2ーヘプチルウンデカン酸グリセリル、トリミリスチン酸グ 「リセリル、ミリスチン酸イソステアリン酸ジグリセリル等が挙げられる 25

シリコーン油としては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポ

25

リシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン、ジメチルシロキ サン・メチルフェニルシロキサン共重合体等の低粘度から髙粘度のオル ガノポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチ ルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、テ トラメチルテトラハイドロジェンシクロテトラシロキサン、テトラメチ ルテトラフェニルシクロテトラシロキサン等の環状シロキサン、高重合 度のガム状ジメチルポリシロキサン、ガム状のジメチルシロキサン・メ チルフェニルシロキサン共重合体等のシリコーンゴム、及びシリコーン ゴムの環状シロキサン溶液、トリメチルシロキシケイ酸、トリメチルシ ロキシケイ酸の環状シロキサン溶液、ステアロキシリコーン等の高級ア 10 ルコキシ変性シリコーン、高級脂肪酸変性シリコーン、アルキル変性シ リコーン、アミノ変性シリコーン、フッ素変性シリコーン、シリコーン 樹脂及びシリコーンレジンの溶解物等が挙げられる。フッ素系油剤とし ては、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロデカリン、パーフルオ 15 ロオクタン等が挙げられる。

これらのB)油剤の配合量は、剤系によっても異なるが、化粧料全体の1~98重量%の範囲が好適である。

本発明の化粧料には、その目的に応じてC) 水を配合することも出来る。その配合量は、剤系によっても異なるが、化粧料全体の1~95重量%の範囲が好適である。

本発明の化粧料には、その目的に応じてD)分子構造中にアルコール 性水酸基を有する化合物を1種又は2種以上、用いることもできる。

このD) 分子構造中にアルコール性水酸基を有する化合物は、水溶性で一価のアルコール、及び/又は水溶性多価アルコールであることが好ましい。

本発明において添加することのできるアルコール性水酸基を有する化

WO 02/100356 PCT/JP02/05460

19

合物としては、エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール、ソルビトール、マルトース等の糖アルコール等があり、コレステロール、シトステロール、フィトステロール、ラノステロール等のステロール、ブチレングリコール、プロピレングリコール、ジブチレングリコール等の多価アルコール等がある。配合量としては、化粧料全体の0.1~98重量%の範囲が好適である。

5

本発明の化粧料には、その目的に応じてE) 水溶性或いは水膨潤性高 分子を1種又は2種以上、用いることもできる。

例えば、アラビアゴム、トラガカント、ガラクタン、キャロブガム、 グアーガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、寒天、クインスシ 10 ード(マルメロ)、デンプン(コメ、トウモロコシ、バレイショ、コム ギ)、アルゲコロイド、トラントガム、ローカストビーンガム等の植物 系高分子、キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、プルラ ン等の微生物系高分子、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン 等の動物系高分子、カルボキシメチルデンプン、メチルヒドロキシプロ 15 ピルデンプン等のデンプン系高分子、メチルセルロース、エチルセルロ ース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロ ース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、 ニトロセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、カルボキシメチルセル ロースナトリウム、結晶セルロース、セルロース末のセルロース系高分 20 子、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル 等のアルギン酸系高分子、ポリビニルメチルエーテル、カルボキシビニ ルポリマー等のビニル系高分子、ポリオキシエチレン系高分子、ポリオ キシエチレンポリオキシプロピレン共重合体系高分子、ポリアクリル酸 ナトリウム、ポリエチルアクリレート、ポリアクリルアミド等のアクリ 25 ル系高分子、ポリエチレンイミン、カチオンポリマーなど他の合成水溶

25

性高分子、ベントナイト、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、無水ケイ酸等の無機系水溶性高分子などがある。また、これらの水溶性高分子には、ポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の皮膜形成剤も含まれる。配合量としては、化粧料全体の0.1~25重量%の範囲が好適である。

本発明の化粧料には、その目的に応じて、前述のA)表面処理粉体以外のF)粉体及び/又は着色剤を1種又は2種以上、用いることもできる。

10 このF)粉体及び/又は着色剤の少なくとも一部が、ジメチルシリコーンを架橋した構造を持つ架橋型シリコーン微粉末、ポリメチルシルセスキオキサンの微粉末、疎水化シリカ、あるいは球状シリコーンゴム表面をポリメチルシルセスキオキサン粒子で被覆した複合微粉末であることが好ましく、更に、このF)粉体及び/又は着色剤の少なくとも一部がフッ素基を有する粉体及び/又は着色剤であることがより好ましい。

粉体としては、A)表面処理粉体に使用される粉体と同様、通常の化粧料に使用されるものであれば、その形状(球状、針状、板状等)や粒子径(煙霧状、微粒子、顔料級等)、粒子構造(多孔質、無孔質等)を問わず、いずれのものも使用することができる。例えば無機粉体、有機粉体、界面活性剤金属塩粉体、有色顔料、パール顔料、金属粉末顔料、天然色素等があげられる。

それぞれの具体例は前述したとおりであるが、これらの粉体は本発明の効果を妨げない範囲で、粉体を複合化したものや一般油剤、シリコーン油、フッ素化合物、界面活性剤等で処理したものも使用することができ、必要に応じて一種、又は二種以上用いることができる。また、配合量としては、化粧料全体の0.1~99重量%の範囲が好適である。特

10

に、粉末固形化粧料の場合の配合量としては、化粧料全体の80~99 重量%の範囲が好適である。

本発明の化粧料には、その目的に応じて1種又は2種以上のG)界面 活性剤を用いることもできる。このような界面活性剤としては、アニオ ン性、カチオン性、非イオン性及び両性の活性剤があるが、特に制限さ れるものではなく、通常の化粧料に使用されるものであれば、いずれの ものも使用することができる。

このG) 界面活性剤が分子中にポリオキシアルキレン鎖を有する直鎖 状或いは分岐状のシリコーンであることが好ましく、更に、このG) 界 面活性剤のHLBが2~8であることがより好ましい。

以下に具体的に例示すると、アニオン性界面活性剤としては、ステア リン酸ナトリウムやパルミチン酸トリエタノールアミン等の脂肪酸セッ ケン、アルキルエーテルカルボン酸及びその塩、アミノ酸と脂肪酸の縮 合物塩、アルカンスルホン酸塩、アルケンスルホン酸塩、脂肪酸エステ - ルのスルホン酸塩、脂肪酸アミドのスルホン酸塩、ホルマリン縮合系ス 15 ルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、第二級高級アルコール硫酸エス テル塩、アルキル及びアリルエーテル硫酸エステル塩、脂肪酸エステル の硫酸エステル塩、脂肪酸アルキロールアミドの硫酸エステル塩、ロー ト油等の硫酸エステル塩類、アルキルリン酸塩、エーテルリン酸塩、ア 20 ルキルアリルエーテルリン酸塩、アミドリン酸塩、Nーアシルアミノ酸 系活性剤等;カチオン性界面活性剤としては、アルキルアミン塩、ポリ アミン及びアミノアルコール脂肪酸誘導体等のアミン塩、アルキル四級 アンモニウム塩、芳香族四級アンモニウム塩、ピリジウム塩、イミダゾ リウム塩等が挙げられる。

25 非イオン性界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリ

コール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ショ 糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシ プロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエ ーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソル ビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステ 5 ル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレ ンプロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油 、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンフィトスタノ ールエーテル、ポリオキシエチレンフィトステロールエーテル、ポリオ キシエチレンコレスタノールエーテル、ポリオキシエチレンコレステリ 10 ルエーテル、直鎖状或いは分岐状ポリオキシアルキレン変性オルガノポ リシロキサン、直鎖状或いは分岐状ポリオキシアルキレン・アルキル共 変性オルガノポリシロキサン、アルカノールアミド、糖エーテル、糖ア ミド等が挙げられ、両性界面活性剤としては、ベタイン、アミノカルボ ン酸塩、イミダゾリン誘導体、アミドアミン型等が挙げられる。また、 15 配合量としては、化粧料全体の0.1~20重量%、特に好ましくは、 0. 2~10重量%の範囲が好適である。

本発明の化粧料には、その目的に応じて1種又は2種以上のH)架橋型オルガノポリシロキサンを用いることもできる。この架橋型オルガノのポリシロキサンは、0.65mm²/秒(25℃)~10.0mm²/秒(25℃)の低粘度シリコーンに対し、自重以上の低粘度シリコーンを含んで膨潤するものであることが好ましい。また、この架橋型オルガノポリシロキサンの架橋剤は、分子中に二つ以上のビニル性反応部位を持ち、かつ、ケイ素原子に直接結合した水素原子との間で反応することにより、架橋構造を形成するものであることが好ましい。また、ポリオキシアルキレン部分、アルキル部分、アルケニル部分、アリール部分、アリール部分、アルケニル部分、アリール部分、アリール部分、アルケニル部分、アリール部分、ア

及びフルオロアルキル部分からなる群から選択される少なくとも1種を 架橋分子中に含有する架橋型オルガノポリシロキサンを使用することも できる。架橋型オルガノポリシロキサンを用いる場合の配合量は、化粧 料の総量に対して0.1~50重量%であることが好ましく、特に1~ 30重量%であることが好ましい。

本発明の化粧料には、その目的に応じて1種又は2種以上のI)シリコーン樹脂を用いることもできる。

このシリコーン樹脂は上記のアクリル/シリコーン系共重合体以外のアクリル/シリコーングラフト又はブロック共重合体からなるアクリル シリコーン樹脂であることが好ましい。また、ピロリドン部分、長鎖アルキル部分、ポリオキシアルキレン部分、フルオロアルキル部分、及びカルボン酸などのアニオン部分から選択される少なくとも1種を分子中に含有するアクリルシリコーン樹脂を使用することもできる。

更にこのシリコーン樹脂は構成成分としてMQ、MDQ、MT、MD

15 T、又はMDTQで表されるシリコーン網状化合物であることが好ましい。また、ピロリドン部分、長鎖アルキル部分、ポリオキシアルキレン部分、フルオロアルキル部分、及びアミノ部分から選択される少なくとも1種を分子中に含有するシリコーン網状化合物を使用することもできる。

20 アクリルシリコーン樹脂やシリコーン網状化合物等のシリコーン樹脂を用いる場合の配合量は、化粧料の総量に対して0.1~20重量%であることが好ましく、特に1~10重量%であることが好ましい。

更に本発明の化粧料には、本発明の効果を妨げない範囲で通常の化粧料に使用される成分、油溶性ゲル化剤、有機変性粘土鉱物、樹脂、制汗 25 剤、紫外線吸収剤、紫外線吸収散乱剤、保湿剤、防腐剤、抗菌剤、香料、塩類、酸化防止剤、pH調整剤、キレート剤、清涼剤、抗炎症剤、美

肌用成分(美白剤、細胞賦活剤、肌荒れ改善剤、血行促進剤、皮膚収斂 剤、抗脂漏剤等)、ビタミン類、アミノ酸類、核酸、ホルモン、包接化 合物、毛髪用固形化剤等を添加することができる。

油溶性ゲル化剤としては、アルミニウムステアレート、マグネシウム

ステアレート、ジンクミリステート等の金属セッケン、Nーラウロイル
ーLーグルタミン酸、α, γージーnープチルアミン等のアミノ酸誘導
体、デキストリンパルミチン酸エステル、デキストリンステアリン酸エステル、デキストリン2ーエチルへキサン酸パルミチン酸エステル等の
デキストリン脂肪酸エステル、ショ糖パルミチン酸エステル、ショ糖ス

フアリン酸エステル等のショ糖脂肪酸エステル、モノベンジリデンソル
ビトール、ジベンジリデンソルビトール等のソルビトールのベンジリデンド・ショックが、ジメチルベンジルドデシルアンモニウムモンモリロナイトクレー、ジメチルジオクタデシルアンモニウムモンモリロナイトクレー、ジメチルジオクタデシルアンモニウムモンモリロナイトクレー等の有機変性粘土鉱物等から選ばれるゲル化剤が挙げられる。

15 制汗剤としては、アルミニウムクロロハイドレート、塩化アルミニウム、アルミニウムセスキクロロハイドレート、ジルコニルヒドロキシクロライド、アルミニウムジルコニウムヒドロキシクロライド、アルミニウムジルコニウムグリシン錯体等から選ばれる制汗剤が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、パラアミノ安息香酸等の安息香酸系紫外線吸収剤、アントラニル酸メチル等のアントラニル酸系紫外線吸収剤、サリチル酸メチル等のサリチル酸系紫外線吸収剤、パラメトキシケイ皮酸オクチル等のケイ皮酸系紫外線吸収剤、2,4ージヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ウロカニン酸エチル等のウロカニン酸系紫外線吸収剤、4-t-ブチル-4,-メトキシージベンゾイルメタン等のジベンゾイルメタン系紫外線吸収剤等が挙げられ、紫外線吸収散乱剤としては微粒子酸化チタン、微粒子鉄含有酸化チタン、微

粒子酸化亜鉛、微粒子酸化セリウム及びそれらの複合体等紫外線を吸収 散乱する粉体が挙げられる。

保湿剤としては、グリセリン、ソルピトール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3ープチレングリコール、グルコース、キシリトール、マルチトール、ポリエチレングリコール、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、ピロリドンカルボン酸塩、ポリオキシエチレンメチルグルコシド、ポリオキシプロピレンメチルグルコシド等がある

防菌防腐剤としては、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、安息香酸、安息香酸ナトリウム、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム、フェノキシエタノール等、抗菌剤としては、安息香酸、サリチル酸、石炭酸、ソルビン酸、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、パラクロルメタクレソール、ヘキサクロロフェン、塩化ベンザルコニウム、塩化クロルヘキシジン、トリクロロカルバニリド、感光素、フェノキシエタノール等がある。

酸化防止剤としては、トコフェロール、プチルヒドロキシアニソール、ジプチルヒドロキシトルエン、フィチン酸等、pH調整剤としては、乳酸、クエン酸、グリコール酸、コハク酸、酒石酸、d1ーリンゴ酸、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等、キレー20 ト剤としては、アラニン、エデト酸ナトリウム塩、ポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、リン酸等、清涼剤としては、Lーメントール、カンフル等、抗炎症剤としては、アラントイン、グリチルリチン酸及びその塩、グリチルレチン酸及びグリチルレチン酸ステアリル、トラネキサム酸、アズレン等が挙げられる。

25 肌用成分としては、胎盤抽出液、アルブチン、グルタチオン、ユキノシタ抽出物等の美白剤、ロイヤルゼリー、感光素、コレステロール誘導

体、幼牛血液抽出液等の細胞賦活剤、肌荒れ改善剤、ノニル酸ワレニルアミド、ニコチン酸ベンジルエステル、ニコチン酸βーブトキシエチルエステル、カプサイシン、ジンゲロン、カンタリスチンキ、イクタモール、カフェイン、タンニン酸、αーボルネオール、ニコチン酸トコフェロール、イノシトールへキサニコチネート、シクランデレート、シンナリジン、トラゾリン、アセチルコリン、ベラパミル、セファランチン、γーオリザノール等の血行促進剤、酸化亜鉛、タンニン酸等の皮膚収斂剤、イオウ、チアントロール等の抗脂漏剤等が挙げられる。

ビタミン類としては、ビタミンA油、レチノール、酢酸レチノール、 パルミチン酸レチノール等のビタミンA類、リボフラビン、酪酸リボフ 10 ラビン、フラビンアデニンヌクレオチド等のビタミンB2類、ピリドキ シン塩酸塩、ピリドキシンジオクタノエート、ピリドキシントリパルミ テート等のビタミンB6類、ビタミンB12及びその誘導体、ビタミン B15及びその誘導体等のビタミンB類、Lーアスコルビン酸、Lーア スコルビン酸ジパルミチン酸エステル、L-アスコルビン酸-2-硫酸 15 ナトリウム、 Lーアスコルビン酸リン酸ジエステルジカリウム等のビ タミンC類、エルゴカルシフェロール、コレカルシフェロール等のビタ ミンD類、αートコフェロール、βートコフェロール、γートコフェロ ール、酢酸 d 1 - α - トコフェロール、ニコチン酸 d 1 - α - トコフェ ロール、コハク酸dl-α-トコフェロール等のビタミンE類、ビタミ 20 ンH、ビタミンP、ニコチン酸、ニコチン酸ベンジル、ニコチン酸アミ ド等のニコチン酸類、パントテン酸カルシウム、Dーパントテニルアル コール、パントテニルエチルエーテル、アセチルパントテニルエチルエ ーテル等のパントテン酸類、ビオチン等がある。

25 アミノ酸類としては、グリシン、バリン、ロイシン、イソロイシン、 セリン、トレオニン、フェニルアラニン、アルギニン、リジン、アスパ WO 02/100356 PCT/JP02/05460

ラギン酸、グルタミン酸、シスチン、システイン、メチオニン、トリプトファン等、核酸としては、デオキシリボ核酸等、ホルモンとしては、 エストラジオール、エテニルエストラジオール等が挙げられる。

毛髪固定用高分子化合物としては、両性、アニオン性、カチオン性、 非イオン性の各高分子化合物が挙げられ、ポリビニルピロリドン、ビニ 5 ルピロリドン/酢酸ビニル共重合体等の、ポリビニルピロリドン系高分 子化合物、メチルビニルエーテル/無水マレイン酸アルキルハーフエス テル共重合体等の酸性ビニルエーテル系高分子化合物、酢酸ビニル/ク ロトン酸共重合体等の酸性ポリ酢酸ビニル系高分子、(メタ) アクリル 酸/アルキル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ) アクリル酸/ア 10 ルキル(メタ)アクリレート/アルキルアクリルアミド共重合体等の酸 性アクリル系高分子化合物、N-メタクリロイルエチル-N、N-ジメ **チルアンモニウム・α-N-メチルカルボキシベタイン/アルキル(メ** タ) アクリレート共重合体、ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート **/ブチルアミノエチルメタクリレート/アクリル酸オクチルアミド共重** 15 合体等の両性アクリル系高分子化合物が挙げられる。また、セルロース またはその誘導体、ケラチンおよびコラーゲンまたはその誘導体等の天 然由来高分子化合物も好適に用いることができる。

本発明において化粧料とは、化粧水、乳液、クリーム、クレンジング

20 、パック、オイルリキッド、マッサージ料、洗浄剤、脱臭剤、ハンドク
リーム、リップクリーム等のスキンケア化粧料、メークアップ下地、白
粉、リキッドファンデーション、油性ファンデーション、頬紅、アイシ
ャドウ、マスカラ、アイライナー、アイブロウ、口紅等のメークアップ
化粧料、シャンプー、リンス、トリートメント、セット剤等の毛髪化粧

25 料、制汗剤、日焼け止め乳液や日焼け止めクリームなどの紫外線防御化
粧料等が挙げられる。

またこれらの化粧料の形状としては、液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状、ゲル状、粉末状、プレス状、多層状、ムース状、スプレー状、スティック状、ペンシル状等、種々の形態を選択することができる。

5

実施例

以下に、本発明を実施例によって更に詳述するが本発明はこれによって限定されるものではない. 尚,特に断らない限り,以下に記載する「%」は「重量%」を意味する。

10 (製造例1)

攪拌機、温度計、還流冷却器を備えたガラス製フラスコに、下記式(6)で表されるラジカル重合性オルガノポリシロキサン100重量部、メチルメタクリレート10重量部、ステアリルメタクリレート80重量部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10重量部、トルエン200重量部及びアゾビスイソブチロニトリル4重量部を入れ、窒素気流下に加熱し100℃で10時間重合反応を行なった。次にトルエンを減圧下で蒸留除去してアクリル/シリコーン系グラフト共重合体を得た。この共重合体は淡黄色の固体で融点は30℃であった。GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量は42,000であった。

$$CH_3$$
 CH_3 CH_3 CH_3 I I I I $CH_2 = CCOC_3H_6$ $-SiO-(SiO)_{30}-Si-CH_3$ CH_3 CH_4 CH_5 CH

20

15

(製造例2)

製造例1と同様な操作で、式(6)で表されるラジカル重合性オルガ ノポリシロキサン100重量部、メチルメタクリレート60重量部、ブ

10

15

チルメタクリレート15重量部、2-エチルヘキシルアクリレート15 重量部及びγ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン10重量部 の共重合反応を行ない、アクリル/シリコーン系グラフト共重合体を得 た。この共重合体は淡黄色透明な樹脂で、軟化点は93℃であった。G PCによるポリスチレン換算の重量平均分子量は55,000であった

(製造例3)

実施例1~4、比較例1~4

製造例1~2で得られたアクリル/シリコーン系グラフト共重合体、 及び市販品の処理剤を用いて、下記(表1)の配合にて表面処理粉体を 製造した。

表面処理 粉体	粉体		処理剤				
	酸化チタン	セリサイト	製造例1	製造例2	KF99	KF9901	
実施例1	98		2				
実施例2	98			2			
実施例3		95	5				
実施例4		95		5			
比較例1	98				2		
比較例2	98					2	
比較例3		95			5		
比較例4		95				5	

KF99:信越化学工業(株)製、メチルハイドロジェンポリシロキサン

KF9901:信越化学工業(株)製、ジメチルメチルハイドロジェン ポリシロキサン

上記の処理剤による表面処理粉体の製造法;

減圧乾燥によってあらかじめ熱処理した未処理の酸化チタン98部(セリサイト95部)を反応器に仕込み、上記の処理剤2部(5部)をトルエンに希釈した溶液を徐々に加えながら攪拌した。さらに昇温してトルエンを溜去し、150℃にて3時間攪拌することにより焼き付け処理を行い、実施例1~4、比較例1~4の表面処理粉体を製造した。

次に、得られた表面処理粉体の評価を表面活性、耐水性、水素発生量 について測定し、その結果を(表2)に示す。

【表2】

10

表面処理粉体	表面活性(δE)	耐水性 (hr)	水素発生量 (cc/g)
実施例1	2.0	6.0	0
実施例2	1.0	5.5	0
実施例3	2.5	5.5	0
実施例4	1.0	5.0	0
比較例1	2.0	3.5	2.2
比較例2	4.0	4.5	3.5
比較例3	1.0	6.0	3.5
比較例4	3.0	4.5	4.0

評価方法

5

15

- ・表面活性:処理粉体40部を60部のヒマシ油と混練し、その一定量をガラス板に挟み込み、一定時間紫外線を照射し、その照射前と照射後の色差(δE)を測定した。
 - ・耐水性:処理粉体の一定量をアルミ皿($50 \text{ mm} \Phi$)にプレスし、1,3-ブチレングリコール:水=1:1の混合溶液を滴下、水滴を形成し、その吸収時間を測定した。
- ・水素発生量:残存するSi-H基量を測定するために、一定量の粉体 10 をトルエンに分散し、20%KOHアルカリ溶液を滴下し水素を補集、 その体積を測定した。

粉体の表面活性は高いほど、その色変化(色差)は大きくなる。(表2)から明らかなように、本発明のアクリル/シリコーン系グラフト共 重合体による表面処理粉体、実施例1~4は、水素発生が全くなく、表 面活性が抑えられ、耐水性に優れていることがわかった。

実施例5~6、比較例5~6

実施例 $1\sim4$ 及び比較例 $1\sim4$ で得られた表面処理粉体を使用して、下記(表3)の処方によりファンデーションを作成し、評価を行った。

【表3】

	成分		配合(部)			
	RX.7T	実施例5	実施例6	比較例5	比較例6	
1	実施例1の酸化チタン	12	-	-	1	
2	実施例3のセリサイト	35	-	-		
3	実施例2の酸化チタン	-	12	-		
4	実施例4のセリサイト	•	35	-	_	
5	比較例1の酸化チタン		-	12	-	
6	比較例3のセリサイト		-	35	-	
7	比較例2の酸化チタン	1	-	_	12	
8	比較例4のセリサイト	1	-	_	35	
9.	レシチン処理タルク	35.1	35.1	35.1	35.1	
10	レシチン処理球状ナイロン粉末	5	5	5	5	
11	ペンガラ	0.4	0.4	0.4	0.4	
12	黄酸化鉄	2	2	2	2	
13	アンバー	0.4	0.4	0.4	0.4	
14	黑酸化鉄	0.1	0.1	0.1	0.1	
15	ジメチルポリシロキサン	7	7	7	7	
	(6mm²/秒 (25°C))					
16	トリオクタン酸グリセリル	1.5	1.5	1.5	1.5	
17	ジペンタエリトリット脂肪酸エステル	1.5	1.5	1.5	1.5	

(製造方法)

A:成分1~14を混合して均一に粉砕した。

B:Aに成分15~17を加えて粉砕した。

5 C:Bをプレス成型してパウダーファンデーションを作製した。 得られたファンデーションについて、女性50名の専門パネルにより 使用テストを行ない、使用性の良さ、伸びの軽さ、にじみのなさ、化粧 持ちの良さについて、下記に示される基準に従って評価を行なった。

評価点	使用性・化粧持ちの良さ	伸びの軽さ	(こじみのなさ)
5点	良い	軽い	良好
4点	やや良い	やや軽い	やや良好
3点	普通	普通	普通
2点	やや悪い	やや重い	やや不良
1点	悪い	重い	不良

10 得られた平均点について、下記の基準に従って判定した。

平均点の判定:

得られた平均点が4.5点以上: ②

得られた平均点が3.5点以上4.5点未満:〇

得られた平均点が2.5点以上3.5点未満:△

得られた平均点が1.5点以上2.5点未満 :×

得られた平均点が1.5点未満 :××

結果は(表4)に示す通りである。

【表4】

5

15

20

	実施例5	実施例6	比較例5	比較例6
使用性の良さ	0	0	Δ	0
伸びの軽さ	0	0	0	0
にじみのなさ	0	0	0	0
化粧持ちの良さ	0	0	0	×

(表4)から明らかなように、実施例5及び6のファンデーションは

10 、比較例5、6に比べ、軽い伸びで使用性が良い上、にじみがなく、更

に化粧持ちの良いファンデーションであることが実証された。

また、KF99(メチルハイドロジェンポリシロキサン)で処理した 粉体(比較例1及び3)を使用した比較例5を前記(製造方法)のBの 状態で密封保存したところ、未反応のSi-H基による脱水素反応によ り、容器が膨れることが観察された。

各種表面処理粉体の製造方法及びそれを用いた各種化粧料の実施例 減圧乾燥によってあらかじめ熱処理した各種粉体98部を反応器に仕 込み、前記アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例1~3) の何れか2部をトルエンに希釈した溶液を、徐々に加えながら攪拌した 。さらに昇温してトルエンを溜去し、150℃にて3時間攪拌すること により焼き付け処理を行った。得られた表面処理粉体を窒素気流下で室 温に戻し、各化粧料に使用した。 実施例7:水中油型クリーム

	(成分)	重量	(%)	1
	1. エタノール	1	7.	0
	2. プロピレングリコール		3.	0
5	3. ポリエーテル変性シリコーン (注1)		0.	5
	4. トリイソオクタン酸グリセリル		2.	0
	5. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造	例1)処	理セ	IJ
	サイト			
			3.	0
10	6. ハイブリッドシリコーン複合粉体(注2)		5.	0
	7. カルボキシビニルポリマー(1%水溶液)	2	0.	0
	8. キサンタンガム (2%水溶液)		6.	o
	9. トリエタノールアミン		0.	2
	10. 防腐剤		適	量
15	11. 香料	;	適	量
	12. 精製水	6	0.	8
	(注1) 信越化学工業 (株) 製: KF-6011 (商品:	名)		
	(注2) 信越化学工業(株)製: KSP-100 (商品:	名)		
	(製造方法)			
20	A:成分1~6を混合した。			

B:成分7~12を混合溶解した。

C:AをBに加えて攪拌乳化した。

以上のようにして得られた水中油型クリームは、キメが細かく、のび 広がりが軽くてべたつきや油っぽさがない上、しっとりとしてみずみず 25 しく、さっぱりとした使用感を与えるものであった。また、化粧持ちが 非常に良い上、温度変化や経時による変化がなく安定性に優れているこ

WO 02/100356

とが確認された。

実施例8:水中油型クリーム

(成分) 重量(%) 1. 架橋型ジメチルポリシロキサン(注1) 10.0 2. トリオクタン酸グリセリル 5. 0 5 3. ジプロピレングリコール 7. 0 4. グリセリン 5. 0 5. メチルセルロース (2%水溶液) (注2) 7. 0 6. ポリアクリルアミド系乳化剤(注3) 2. 0 7. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例2)処理マイ

10 7. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例2)処理マイカチタン

1. 0

8. 防腐剤

適量

9. 香料

適量

15 10.精製水

63.0

(注1) 架橋型ジメチルポリシロキサン; KSG-16 (信越化学工業 (株) 製)

(注2) メチルセルロース;メトローズSM-4000 (信越化学工業 (株) 製)

20 (注3):ポリアクリルアミド系乳化剤;セピゲル305 (SEPIC 製)

(製造方法)

A:成分3~10を混合した。

B:成分1~2を混合溶解し、Aに加えて攪拌乳化した。

25 以上のようにして得られた水中油型クリームは、キメが細かく、のび 広がりが軽くてべたつきや油っぽさがない上、しっとりとしてみずみず

株) 製)

しく、さっぱりとした使用感を与えるものであった。また、化粧持ちが 非常に良い上、温度変化や経時による変化がなく安定性に優れているこ とが確認された。

実施例9:油中水型クリーム

5	(成分)	重量 (%)
	1. ジメチルポリシロキサン (6 m m ² ∕ 秒 (2 5 °C))	6.0
	2. メチルフェニルポリシロキサン	4. 0
	3. スクワラン	5. 0
	4.ジオクタン酸ネオペンチルグリコール	3. 0
10	5. ポリエーテル変性シリコーン(注1)	3. 0
	6. 疎水化微粒子酸化チタン(注2)	2. 0
	7. 硫酸マグネシウム	0.7
	8. グリセリン	10.0
	9. 防腐剤	適量
15	10.香料	適量
	11.精製水	残 量
	(注1) ポリエーテル変性シリコーン; KF6012(信	越化学工業(

(注2) 疎水化処理微粒子酸化チタン粉体;平均粒径0.05μmの微20 粒子酸化チタンを10重量%になるように水に分散させた後、SiO2換算で酸化チタンに対して2重量%に相当する10重量%ケイ酸ナトリウム溶液(SiO2/Na2Oモル比=0.5)を加えて十分攪拌した。次いで、Al2O3換算で、酸化チタンに対して7.5重量%に相当する10重量%硫酸アルミニウム溶液を徐々に添加し、酸化チタンの表

25 面にケイ酸の水和物及びアルミナの水和物を沈着させた。反応終了後、 ろ過・洗浄・乾燥した後、ジェットミルで粉砕した。これをヘンシェル

適量

ミキサーに移し、十分攪拌しつつアクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例3)を2重量%添加し、混合攪拌した後、120℃で焼成処理を行った。

(製造方法)

5 A:成分1~5を加熱混合し、成分6を添加して均一に混合した。

B:成分7~9及び11を加熱溶解した。

C:攪拌下、AにBを徐添して乳化し、冷却して成分10を添加し、クリームを得た。

以上のようにして得られたクリームは、キメが細かく、のび広がりが 10 軽くてべたつきや油っぽさがない上、しっとりとしてみずみずしく、さ っぱりとした使用感を与えるものであった。また、化粧持ちが非常に良 い上、温度変化や経時による変化がなく安定性に優れていることが確認 された。

実施例10:油中水型クリーム

10. 防腐剤

	SCHOOL STATE OF THE PROPERTY O	
15	(成分)	重量(%)
	1. アルキル変性架橋型ポリエーテル変性シリコーン (注	1) 6. 0
	2. 流動パラフィン	13.5
	3. マカデミアナッツ油	5. 0
	4. アルキル・ポリエーテル共変性シリコーン(注2)	0.5
20	5. ハイプリッドシリコーン複合粉体(注3)	3. 0
	6. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例 2)処理微粒
	子酸化チタン	2. 0
	7. クエン酸ナトリウム	0.2
	8. プロピレングリコール	8. 0
25	9. グリセリン	3. 0

11. 香料 適量

12. 精製水 58. 8

(注1) アルキル変性架橋型ポリエーテル変性シリコーン; KSG-3

1 (信越化学工業(株)製)

5 (注2) アルキル・ポリエーテル共変性シリコーン; KF-6026 (信越化学工業(株)製)

(注3) ハイブリッドシリコーン複合粉体; KSP-100 (信越化学工業(株)製)

(製造方法)

15

10 A:成分1~6を混合した。

B:成分7~12を混合溶解し、Aに加えて攪拌乳化した。

以上のようにして得られた油中水型クリームは、キメが細かく、のび 広がりが軽くてべたつきや油っぽさがない上、しっとりとしてみずみず しくさっぱりとした使用感を与えるものであった。また、化粧持ちが非 常に良い上、温度変化や経時による変化がなく安定性に優れていること が確認された。

実施例11:油中水型クリーム

(成分) 重量(%)

1. デカメチルシクロペンタシロキサン 16.0

20 2. ジメチルポリシロキサン (6 m m²/秒 (2 5 ℃)) 4. 0

3. ポリエーテル変性シリコーン(注1) 5. 0

4. POE (5) オクチルドデシルエーテル 1. 0

5. モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン(20E.O.

0.5

25 6. 無水ケイ酸処理酸化亜鉛 (注2) 2. 0

7. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例 2) 処理微粒

	子酸化チタン	10.	0
	8. 流動パラフィン	2.	0
	9. マカデミアンナッツ油	1.	0
	10. オウゴンエキス (注3)	1.	0
5	11.ゲンチアナエキス(注4)	0.	5
	12. エタノール	5.	0
	13.1,3ーブチレングリコール	2.	0
	14. 防腐剤	適	量
	15. 香料	適	量
10	16. 精製水	残	量
	(注1) ポリエーテル変性シリコーン; KF6017	(信越化学工業	É (

(注1)ポリエーテル変性シリコーン; KF6017(信越化学工業 (株)製)

(注2) 無水ケイ酸処理酸化亜鉛;酸化亜鉛を50%内包した粒子径0.01~10μmのシリカ;サンスフェアSZ-5(旭硝子製)

15 (注3) オウゴンエキス;50% 1,3ープチレングリコール水で抽出したもの

(注4) ゲンチアナエキス; 20% エタノール水で抽出したもの (製造方法)

A:成分6~9を均一に混合分散した。

20 B:成分1~5を混合し、Aを加えた。

C:成分10~14及び16を混合した後、Bを加えて乳化した。

D: Cを冷却し、成分15を加えてクリームを得た。

以上のようにして得られた油中水型クリームは、キメが細かく、べた つきがなく、のび広がりも軽い上密着感に優れ、おさまりも良く、つや 25 のある仕上がりで化粧持ちも非常に優れており、温度変化や経時によっ て変化することもなく、安定性にも優れていることが確認された。 WO 02/100356

実施例12:アイライナー

(成分) 重量 (%) 1. デカメチルシクロペンタシロキサン 39.0 2. ポリエーテル変性シリコーン (注1) 3. 0 3. 有機シリコーン樹脂(注2) 15.0 5 4. ジオクタデシルジメチルアンモニウム塩変性モンモリロナイト 3.0 5. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例1)処理黒酸化 鉃 10.0 6.1.3ーブチレングリコール 5. 0 10 7. デヒドロ酢酸ナトリウム 適量 8. 防腐剤 適量 9. 精製水 残 量

(注1) ポリエーテル変性シリコーン: KF-6017 (信越化学工

15 業社製)

(注2) 有機シリコーン樹脂; KF-7312J (信越化学工業社製)

(製造方法)

A:成分1~4を混合し、成分5を加えて均一に混合分散した。

20 B:成分6~9を混合した。

C:BをAに徐添して乳化し、アイライナーを得た。

以上のようにして得られたアイライナーは、のびが軽くて描きやすく、清涼感があってさっぱりとし、更にべたつきがない使用感であった。また、温度変化や経時による変化もなく、使用性も安定性も非常に優れており、耐水性、耐汗性に優れることはもとより、化粧持ちも非常に良いことが確認された。

実施例1	3	:	フ	ア	ン	デー	シ	3	ン	
------	---	---	---	---	---	----	---	---	---	--

	(成分)	重量(%)
	1. デカメチルシクロペンタシロキサン	45.0
	2. ジメチルポリシロキサン (6 m m ² / 秒 (2 5 °C))	5.0
5	3. ポリエーテル変性シリコーン(注1)	2. 0
	4. オクタデシルジメチルベンジルアンモニウム塩変性	モンモリロナ
	イト	4.0
	5. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例)	1) 処理酸化
	チタン	10.0
10	6. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例)	1)処理タル
	7	6.0
	7. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例)	1)処理マイ
	カ	6.0
	8. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例)	1)処理ベン
15	ガラ	1. 6
	9. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例)	1) 処理黄酸
	化鉄	0.7
	10.アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例)	1) 処理黒酸
	化鉄	0.2
20	11. ジプロピレングリコール	5. 0
	12. パラオキシ安息香酸メチルエステル	0.3
	13.2-アミノー2-メチルー1,3-プロパンジオール	v 0.2
	14. 塩酸	0.1
	15.香料	適量
25	1 6. 精製水	残 量
	(注1) ポリエーテル変性シリコーン; KF-6017 (イ	信越化学工業

適量

量

適

社製)

10

(製造方法)

A:成分1~5を加熱混合し、成分6~11を添加して均一にした。

B:成分12~14及び16を加熱溶解した。(水系のpHは9.0)

5 C:攪拌下、AにBを徐添して乳化し、冷却した後成分15を添加しファンデーションを得た。

以上のようにして得られたファンデーションは、キメが細かい上、のび 広がりが軽くてべたつきや油っぽさがなく、しっとりとしてみずみずし く、さっぱりとした使用感を与えると共に、化粧持ちも良く、温度変化 や経時による変化がない上安定性にも優れていることがわかった。

実施例14:アイシャドウ

10. 防腐剤

11. 香料

25

(成分) 重量(%) 1. デカメチルシクロペンタシロキサン 15.0 2. ジメチルポリシロキサン (6 mm²/秒 (2 5 °C)) 10.0 3. ポリエーテル変性分岐状シリコーン(注1) 2. 0 15 4. PEG (10) ラウリルエーテル 0.5 5. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例2)処理酸化 クロム 6.2 6. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例 2) 処理群青 20 4.0 7. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例2)処理チタ 6.0 ン被覆マイカ 2. 0 8. 塩化ナトリウム 9. プロピレングリコール 8.0

12. 精製水

残 量

1. 5

(注1) ポリエーテル変性分岐状シリコーン; KF6028 (信越化学工業(株)製)

(製造方法)

5 A:成分1~4を混合し、成分5~7を添加して均一に分散した。

B:成分8~10及び12を均一溶解した。

C:攪拌下、AにBを徐添して乳化し、成分11を添加してアイシャドウを得た。

以上のようにして得られたアイシャドウは、のび広がりが軽い上油っ 10 ぽさや粉っぽさがなく、みずみずしく、さっぱりとした使用感を与える ものであった。また、耐水性や撥水性、耐汗性が良好で、化粧崩れしに くい上、温度変化や経時による変化がなく安定性にも優れていることが 確認された。

実施例15:口紅

ガラ

15	(成分)	重量 (%)
	1. キャンデリラワックス	8. 0
	2. ポリエチレンワックス	8. 0
	3. 長鎖アルキル含有アクリルシリコーン樹脂(注1)	12.0
	4. メチルフェニルポリシロキサン (注2)	3. 0
20	5. イソノナン酸イソトリデシル	20.0
	6. イソステアリン酸グリセリル	16.0
	7. トリイソステアリン酸ポリグリセリル	28.5
	8. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例 3)処理赤色
	2 0 2	0.8
25	9. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例 3)処理ベン

10.	アクリル/シリコーン系グラ	フト共重合体	(製造例3)	処理黄酸
化鉄				1. 0

11. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例3)処理黒酸化鉄 0.2

5 12. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例3)処理酸化 チタン 1.0

13. 防腐剤

適量

14. 香料

適量

(注1) 長鎖アルキル含有アクリルシリコーン樹脂; KP-561(信10 越化学工業(株)製)

(注 2) メチルフェニルポリシロキサン

(注2)メチルフェニルポリシロキサン;KF-54(信越化学工業(株)製)

(製造方法)

A:成分1~6及び7の一部を加熱混合、溶解する。

15 B:成分8~14及び7の残部を均一混合し、Aに加えて均一にする。 以上のようにして得られた口紅は、のびが軽くて油っぽさや粉っぽさ がない上、さっぱりとした使用感を与えると共に、耐水性や撥水性が良 好で持ちも良く、安定性にも優れているものであった。

実施例16:アイライナー

20 (成分) 重量(%)

1. デカメチルシクロペンタシロキサン 6.0

2. ジメチルポリシロキサン (6 m m²/秒 (2 5 °C)) 5. 0

3. ホホバ油 2. 0

4. ポリエーテル変性シリコーン (注1) 1.0

25 5. アルキル・ポリエーテル共変性シリコーン(注2) 1.0

6. アクリルシリコーン樹脂(注3) 15.0

WO 02/100356 PCT/JP02/05460

45

7. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例3)処理黒酸化鉄20.0

2 0

8. エタノール 5. 0

9. 防腐剤 適量

(注1) ポリエーテル変性シリコーン; KF6017 (信越化学工業 (株) 製)

(注2) アルキル・ポリエーテル共変性シリコーン; KF6026(信 越化学工業(株)製)

10 (注3) アクリルシリコーン樹脂; KP545 (信越化学工業(株) 製)

(製造方法)

20

A:成分1~4を加温混合し、成分5を添加して均一に分散した。

B:成分6~8を加温溶解した。

15 C: 攪拌下、AにBを徐添して乳化し、アイライナーを得た。

以上のようにして得られたアイライナーは、のびが軽くて油っぽさや 粉っぽさがない上、みずみずしく、さっぱりとした使用感を与えるもの であった。また、耐水性や撥水性、耐汗性が良好で、化粧崩れしにくい 上、温度変化や経時による変化がなく安定性にも優れていることが確認 された。

実施例17:液状乳化ファンデーション

(成分) 重量(%)

1. ジメチルポリシロキサン $(6 \, \text{mm}^2 / \text{秒} (25 \, \text{℃}))$ 4. 5

2. デカメチルシクロペンタシロキサン 15.0

25 3. スクワラン 4. 0

4. ジオクタン酸ネオペンチルグリコール 3.0

	5.ミリスチン酸イソステアリン酸ジグリセライド	2.	0
	6. αーモノイソステアリルグリセリルエーテル	1.	0
	7. ポリエーテル変性シリコーン(注1)	1.	0
	8. アルキル・ポリエーテル共変性シリコーン(注1)	0.	5
5	9. ジステアリン酸アルミニウム塩	0.	2
	10. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例 2)	処理酸	化
	チタン	5.	0
	11. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例 2)	処理セ	· IJ
	サイト	2.	0
10	12. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例 2)	処理タ	ル
	7	3.	0
	13. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例2)	処理べ	シ
	ガラ	0.	4
	14. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例 2)	処理黄	酸
15	化鉄	0.	7
	15. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例 2)	処理黒	酸
	化鉄	0.	1
	16. 硫酸マグネシウム	0.	7
	17. グリセリン	3.	0
20	18. 防腐剤	適	量
	19. 香料	適	量
	20.精製水	残	量
	(注1) ポリエーテル変性シリコーン; KF6017 (信越化	:学工業	(
	株)製)		
25	(注1) アルキル・ポリエーテル共変性シリコーン ; K F 6	0 2 6	(
	信越化学工業(株)製)		

(製造方法)

10

A:成分1~9を加熱混合し、成分10~15を添加して均一にした。

B:成分16~18及び20を加熱溶解した。

C:攪拌下、AにBを徐添して乳化し、冷却して成分19を添加し液状 乳化ファンデーションを得た。

以上のようにして得られた液状乳化ファンデーションは、粘度が低く キメが細かく、のび広がりが軽くてべたつきや油っぽさがない上しっと りとしてみずみずしく、さっぱりとした使用感を与えるものであった。 また、化粧持ちも良く、温度変化や経時による変化がない上安定性にも 優れていることが確認された。

実施例18:液状ファンデーション

(成分) 重量(%) 1. デカメチルシクロペンタシロキサン 16.0 2. ジメチルポリシロキサン (6 m m ² / 秒 (2 5 °C)) 8.0 15 3. パラメトキシケイ皮酸オクチル 3.0 4. 12-ヒドロキシステアリン酸 1. 0 5. フッ素変性シリコーン(注1) 15.0 6. フッ素アルキル・ポリエーテル共変性シリコーン(注2) 5. 0 7. 球状ポリメチルシルセスキオキサン粉体(注3) 20 8. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例1)処理微粒 子酸化チタン 8.0 9. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例1)処理雲母 チタン 10. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例1)処理酸化 25 チタン 5.0

11. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例1)処理ベン

WO 02/100356 PCT/JP02/05460

48

ガラ . 0.9

12. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例1) 黄酸化鉄 2. 0

13. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例1) 黒酸化鉄

1. 0

14. エタノール 15. 0

15. グリセリン 3. 0

16. 硫酸マグネシウム 1.0

17. 防腐剤 適量

10 18. 香料 適量

19. 精製水 残 量

(注1) フッ素変性シリコーン; FL-50 (信越化学工業(株)製)

(注2) フッ素アルキル・ポリエーテル共変性シリコーン; FPD-4 694 (信越化学工業(株)製)

15 (注3) 球状ポリメチルシルセスキオキサン粉体; KMP590 (信越化学工業(株)製)

(製造方法)

20

A:成分7~13を均一に混合した。

B:成分1~6を70℃に加熱混合し、Aを加えて均一に分散混合した

C:成分14~17及び19を40℃に加温、Bに徐添して乳化し、冷却して成分18を加え、液状ファンデーションを得た。

以上のようにして得られた液状ファンデーションは、べたつきがなく 、のび広がりも軽い上さっぱりとした高い清涼感を有するものであった 。また、、温度変化や経時による変化がなく、安定性の非常に優れたも のであることが確認された。 ٠.

実施例19:アイライナー

(成分) 重量 (%) 1. デカメチルシクロペンタシロキサン 22.0 2. ジメチルポリシロキサン (6 mm²/秒 (2 5 °C)) 5.0 3. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例1)処理黒酸 5 化鉄 20.0 10.0 4. 有機シリコーン樹脂(注1) 5. ビタミンEアセテート 0.2 2. 0 6. ホホバ油 7. ベントナイト 3.0 10 8. ポリエーテル変性シリコーン(注2) 2. 0 9. エタノール 3. 0 10.1,3ープチレングリコール 5. 0 11. 防腐剤 適 量 12. 精製水 15 残 量 (注1) 有機シリコーン樹脂;;KF-7312J(信越化学工業(株) 製) (注2)ポリエーテル変性シリコーン;KF6017(信越化学工業 (株) 製) 20 (製造方法) A:成分1~2、4~7を混合し、成分3を加えて均一に混合分散した

B:成分8~10及び12を混合した。

C:BをAに徐添して乳化した後冷却し、成分11を加えてアイライナ 25 ーを得た。

以上のようにして得られたアイライナーは、のびが軽くて描きやすい

上清涼感があってさっぱりとし、べたつきがない使用感を有するものであった。また、温度変化や経時によって変化することもなく、使用性及び安定性にも非常に優れている上、耐水性、耐汗性共に優れ、化粧持ちも非常に良いことが確認された。

5 実施例20:ファンデーション

	(成分)	重量(%)
	1. デカメチルシクロペンタシロキサン	27.0
	2. メチルフェニルポリシロキサン	3. 0
	3. トリオクタン酸グリセリル	10.0
10	4. ポリエーテル変性シリコーン(注1)	1. 0
	5. モノイソステアリン酸ポリグリセリル	3. 0
	6. 疎水化処理混合粉体(注2)	18.0
	7. ベンガラ	1. 2
	8. 黄酸化鉄	2.6
15	9. 黒酸化鉄	0.2
	10.1,3ープチレングリコール	7. 0
	11. 塩化ナトリウム	0.5
	12. 防腐剤	適量
	13. 香料	適量
20	14. 精製水	残 量
	(注1) ポリエーテル変性シリコーン; KF6017	(信越化学工業(
	株)製)	
	(注2) 疎水化処理混合粉体	
	a. 微粒子酸化チタン	8.0
25	b. 微粒子酸化亜鉛	4.0
	c . タルク	3.0

WO 02/100356 PCT/JP02/05460

51

d. マイカ 3. 0

(製造方法)

5

A:成分 a ~ d を混合し、それらの粉体に対し、1 重量%のアクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例1)を添加した後、加熱処理した。

B:成分1~5を混合して加温溶解し、成分6~9を均一に分散した。

C:成分10~12及び14を混合した後、Bに加えて乳化した。

D:Cを冷却し、成分13を加えてファンデーションを得た。

以上のようにして得られたファンデーションは、べたつきがなく、の 10 び広がりも軽い上密着感に優れ、おさまりも良く、つやのある仕上がり で化粧持ちにも非常に優れていた。また、温度変化や経時によって変化 することがなく、安定性にも優れていることが確認された。

実施例21:ブラッシング剤スプレー

(成分) 重量 (%)

15 1. ミリスチン酸イソプロピル

1. 0

2. 塩化ステアリルトリメチルアンモニウム

0.05

3. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例1)処理微粒子酸化亜鉛

3.0

20 4. エタノール

25.0

5. 香料

適量

6. 噴射剤

残 量

(製造方法)

A:成分1~5を混合した。

25 B:Aをエアゾール用缶に詰めた後、成分6を充填し、プラッシング剤を得た。

以上のようにして得られたプラッシング剤スプレーは、ツヤがあって 非常になめらかであり、持続性にも優れていた。また、使用時の粉の分 散性に優れると共に櫛通りが良く、ツヤのある非常に良いものであるこ とが確認された。

実施例22:リンス 5

(成分) 重量(%) 1. ジステアリン酸エチレングリコール 3.0 2. セタノール 2. 0 3. モノステアリン酸プロピレングリコール 3.0 4. ジメチルポリシロキサン (100mm²/秒 (25℃)) 3. 0 10 5. モノステアリン酸グリセリン 4.0 6. ポリオキシエチレン(3) ステアレート 4. 0 7. 塩化アセチルトリメチルアンモニウム 5.0 8. ポリオキシエチレン(20) セチルエーテル 2.0 9. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例1)処理酸化 15 亜鉛 2.0 10.1、3-ブチレングリコール 5.0 11. 防腐剤 滴 量 12. 香料 適 量 13. 精製水 20 残 量 (製造方法)

A:成分1~9を撹拌、混合した。

B:成分10~11及び13を加熱混合した。

C:AにBを添加し、混合した後、冷却、成分12を添加してリンスを 25 得た。

以上のようにして得られたリンスは、使用時べたつきや重さがなく、

毛髪に優れたツヤを与え、さらさら感、なめらかさ、ボリューム感を付 与するものであった。また、櫛通りの良い、使用性及び持続性に優れた ものであることが確認された。

実施例23:リンスインシャンプー

5 (成分) 重量(%)

1. ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン (30%)
 15. 0

2. ポリオキシエチレン(3) ラウリルエーテル硫酸ナトリウム(2

7 %)

10 3. ポリオキシエチレン (150) ジステアレート 0.5

4. カチオン化セルロース (4%) 0. 5

5. グリセリン 3. 0

6. ジメチルポリシロキサン (100万mm²/秒 (25℃))

1. 0

15 7. ジメチルポリシロキサン (100mm²/秒 (25℃)) 3. 0

8. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例1) 処理マイ

2. 0

9. 防腐剤 適量

10. 香料 適量

20 11. 精製水 残 量

(製造方法)

A:成分1~5、9及び11を加熱、混合した。

B:成分6~8を混合、分散した。

C:AにBを添加し混合した後、冷却、成分10を添加してリンスイン 25 シャンプーを得た。

以上のようにして得られたリンスインシャンプーは、使用時にべたつ

きや重さがなく、毛髪に優れたツヤを与え、さらさら感、なめらかさ、 及びボリューム感を付与するものであった。また、櫛通りの良い、使用 性及び持続性に優れたものであることが確認された。

実施例24:トリートメント

5	(成分)	重量(%)
	1. ジステアリン酸エチレングリコール	1. 0
	2. 流動パラフィン	10.0
	3. スクワラン	5. 0
	4. ステアリルアルコール	1. 5
10	5. ジメチルポリシロキサン (10mm²/秒 (25℃))	3.0
	6. ステアリン酸	6. 0
	7. ポリオキシエチレン (3) ステアリルアルコール	4. 5
	8. ポリオキシエチレン(150)セチルエーテル	2. 0
	9. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例 3)処理セリ
15	サイト	1. 5
	10.1,3ープチレングリコール	6. 0
	11. 防腐剤	適量
	12. 香料	適 量
	13.精製水	残 量
20	(製造方法)	

20 (製造方法)

A:成分1~9を加熱、混合した。

B:成分10~11及び13を混合、分散した。

C:AにBを添加し混合した後、冷却、成分12を添加してトリートメントを得た。

25 以上のようにして得られたトリートメントは、使用時にべたつきや重 さがなく、毛髪に優れたツヤを与え、さらさら感、なめらかさ、及びボ リューム感を付与するものであった。また、櫛通りの良い、使用性及び 持続性に優れたものであることが確認された。

実施例25:油中水型タイプ制汗剤

(成分) 重量(%) 1. 架橋型ポリエーテル変性シリコーン(注1) 5 7.0 2. デカメチルシクロペンタシロキサン 10.0 3. トリオクタン酸グリセリル 7.0 4. ジプロピレングリコール 5. 0 5. クエン酸ナトリウム 0.2 10 6. アルミニウム・ジルコニウムテトラクロロハイドレイト18. 0 7. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例2)処理酸化 亜鉛 5.0 8. フッ素変性ハイブリッドシリコーン複合粉体 (注2) 2.0 9. 香料 適 量 10. 精製水 15 45.8 (注1)架橋型ポリエーテル変性シリコーン; KSG-21 (信越化学 工業(株)製)

(注2) フッ素変性ハイプリッドシリコーン複合粉体; KSP-200 (信越化学工業(株)製)

20 (製造方法)

A:成分1~3を混合した。

B:成分4~10を混合した。

C:BをAに加えて混合乳化した。

以上のようにして得られた油中水型タイプの制汗剤は、のびが軽く、

25 清涼感がる上さっぱりとして、べたつきや油感のないものであった。また、温度や経時による変化もなく、使用性も安定性も非常に優れている

WO 02/100356 PCT/JP02/05460

56

油中水型タイプの制汗剤であった。

実施例26:ロールオンタイプ制汗剤

(成分) 重量(%)

1. 架橋型ポリエーテル変性シリコーン (注1) 20.0

5 2. ジメチルポリシロキサン $(6 \, \text{mm}^2 / \Phi \, (25 \, \text{°C}))$ 10. 0

3. 架橋型ジメチルポリシロキサン(注2) 15. 0

4. デカメチルシクロペンタシロキサン 30.0

5. アルミニウム・ジルコニウムテトラクロロハイドレイト20.0

6. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例1)処理酸化

10 亜鉛 5.0

(注1)架橋型ポリエーテル変性シリコーン; KSG-21 (信越化学工業(株)製)

(注2) 架橋型ジメチルポリシロキサン; KSG-15 (信越化学工業

15 (株)製)

(製造方法)

A:成分1~4を混合した。

B:Aに成分5~7を加え、均一に分散した。

以上のようにして得られたロールオンタイプの制汗剤は、のびが軽く

20 、清涼感がある上さっぱりとして、べたつきや油感のないものであった。また、温度や経時による変化もなく、使用性も安定性も非常に優れて

いるものであった。

実施例27:日焼け止め乳液

(成分) 重量 (%)

25 1. デカメチルシクロペンタシロキサン 20.0

2. メチルフェニルポリシロキサン 3. 0

	3.	モノイソステアリン酸ソルピタン	1.	0
	4.	ポリエーテル変性シリコーン(注1)	0.	5
	5.	トリメチルシロキシケイ酸 (注2)	1.	0
	6.	パラメトキシケイ皮酸オクチル	4.	0
5	7.	アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例1)	処理微	粒
	子酸化	シ チタン	8.	0
	8.	ソルビトール	2.	0
	9.	塩化ナトリウム	2.	0
	10.	防腐剤	適	量
10	11.	香料	適	量
	12.	精製水	残	量
	/ 33	\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	*** - ****	

(注1) ポリエーテル変性シリコーン; KF6015 (信越化学工業 (株)製)

(注2) トリメチルシロキシケイ酸; X-21-5250 (信越化学工

15 業(株)製)

25

た。

(製造方法)

A:成分1~6を加熱混合し、成分7を均一分散した。

B:成分8~10及び12を加熱混合した。

C: 攪拌下、AにBを徐添して乳化し、冷却して成分11を添加し日焼 20 け止め乳液を得た。

以上のようにして得られた日焼け止め乳液は、キメが細かく、のび広がりが軽く、べたつきがない上しっとりとしてみずみずしいものであった。また、化粧持ちも良いため、紫外線防止効果が持続する上、温度変化や経時による変化がなく非常に安定性にも優れていることが確認され

•

実施例28:サンカットクリーム

	(成分)	重量	(%)
	1. デカメチルシクロペンタシロキサン	17.	5
	2. アクリルシリコーン樹脂(注1)	12.	0
	3. トリイソオクタン酸グリセリル	5.	0
5	4. パラメトキシケイ皮酸オクチル	6.	0
	5. 架橋型ポリエーテル変性シリコーン(注2)	5.	0
	6. アルキル・ポリエーテル共変性シリコーン(注3)	1.	0
	7. アクリル/シリコーン系グラフト共重合体(製造例	2) 処理	1酸化
	亜鉛	20.	0
10	8. 塩化ナトリウム	0.	5
	9.1,3ープチレングリコール	2.	0
	10. 防腐剤	適	量
	11. 香料	適	量
	1 2. 精製水	残	量
15	(注1) アクリルシリコーン樹脂・KP545 (信越化学)	工業 (科	(4)

- 15 (注1) アクリルシリコーン樹脂; KP545 (信越化学工業(株)製
 - (注2)架橋型ポリエーテル変性シリコーン; KSG21 (信越化学工業(株)製)
- (注3) アルキル・ポリエーテル共変性シリコーン; KF6026 (信20 越化学工業(株)製)

(製造方法)

A:成分1の一部に成分2を加えて均一にし、成分7を添加してビーズミルにて分散した。

- B:成分1の残部及び3~6を混合し、均一に混合した。
- 25 C:成分8~10及び12を混合、溶解した。
 - D:BにCを加えて乳化し、A及び成分11を加添加してサンカットク

WO 02/100356 PCT/JP02/05460

59

リームを得た。

以上のようにして得られたサンカットクリームは、べたつきがなく、 のび広がりも軽い上密着感に優れ、おさまりの良いものであった。また 、つやのある仕上がりで化粧持ちが非常に優れており、温度変化や経時 に対しても非常に安定であることが確認された。

産業上の利用可能性

アクリル/シリコーン系グラフト共重合体化合物で処理した本発明の 表面処理粉体は、粉体表面活性の封鎖及び耐水性において優れている。

10 従って、本発明の表面処理粉体を使用した化粧料は、軽いのび広がりを 有する一方、油っぽさがなく、しっとりとしてみずみずしい上、さっぱ りとした使用感を有するだけでなく、分散性、耐皮脂性、及び化粧持ち が非常に良く、更に、温度や経時による変化のない非常に優れた安定性 を有するので、本発明の意義は大である。

5

20

請求の範囲

- 1. 1分子中に少なくとも1個の加水分解性シリル基を有するアクリル/シリコーン系共重合体で表面処理された粉体であって、表面処理前の該粉体100重量部に対する該アクリル/シリコーン系共重合体の割合が0.1~30重量部であることを特徴とする表面処理粉体。
- 2. 前記アクリル/シリコーン系共重合体が、アクリル系重合体から成る幹ポリマーと、オルガノポリシロキサンから成る枝ポリマーとから成る、請求項1に記載された表面処理粉体。
- 10 3. 前記アクリル/シリコーン系共重合体が、下記一般式(1)

$$R^{1}$$
 R^{1} R^{1} R^{1} R^{2} R^{3} R^{4} R^{5} R^{5} R^{5} R^{5} R^{5} R^{5} R^{5} R^{5} R^{5} R^{5}

(式中、Aは下記一般式(4)又は(5)

$$CH_2 = C (R^2) COOR^3 -$$
 (4)

15
$$CH_2 = C(R^2)C_6H_5 - (5)$$

(式中、R²は水素又はメチル基、R³は炭素数1~10のアルキレン 基、nは3~500を表す。)で表されるラジカル重合性基、R¹は、 それぞれ同種あるいは異種でもよい、炭素数1~30のアルキル基、ア リール基、アラルキル基及びフッ素置換アルキル基から選択される有機 基を表す。)で表されるオルガノポリシロキサン化合物1~97重量%

下記一般式(2)

$$CH_2 = C (R^4) COOR^5$$
 (2)

(式中、R⁴は水素又はメチル基、R⁵は炭素数1~30のアルキル基を表す。)で表されるアクリル系モノマー0~95重量%、

5 及び下記一般式(3)

$$B-S i (CH_3)_{3-m} (OR^6)_m$$
 (3)

(式中、Bは下記一般式(6)又は(7)

$$CH_2 = C (R^7) COOR^8 -$$
 (6)

$$CH_2 = C (R^7) C_6 H_5 -$$
 (7)

- 10 (式中、R⁷は水素又はメチル基、R⁸は炭素数1~10のアルキレン 基、nは3~500を表す。)で表されるラジカル重合性基、R⁶は炭 素数1~4のアルキル基又はアルケニル基、mは1~3を表す。)で表 されるラジカル重合性シラン化合物1~10重量%を共重合させて得ら れるものである、請求項1又は2に記載された表面処理粉体。
- 15 4. 前記粉体が酸化亜鉛、酸化チタン又は体質顔料である、請求項1 ~3の何れかに記載された表面処理粉体。
 - 5. 請求項1~4の何れかに記載されたA)表面処理粉体を含有する 化粧料。
- 6. 更にB)油剤、C)水、D)分子構造中にアルコール性水酸基を 20 有する化合物、E)水溶性或いは水膨潤性高分子、F)請求項1に記載 された表面処理粉体以外の粉体及び/又は着色剤、G)界面活性剤、H)架橋型オルガノポリシロキサン、並びにI)シリコーン樹脂から成る 群から選択される少なくとも1種を含む、請求項5に記載された化粧料
- 25 7. 前記B)油剤の少なくとも一部が常温で液状である、請求項6に 記載された化粧料。

15

- 8. 前記B)油剤の少なくとも一部が、 $R_a^s SiO_{(4-a)/2}$ (式中、 $R_a^s Cid$ 、 $R_a^s Cid$
- 9. 前記B)油剤の少なくとも一部が、フッ素基、又はアミノ基を有する油剤である請求項6~8の何れかに記載された化粧料。
- 10. 前記D)分子構造中にアルコール性水酸基を有する化合物が、 水溶性で一価のアルコール及び/又は水溶性多価アルコールである、請 10 求項6に記載された化粧料。
 - 11. 前記F)粉体及び/又は着色剤の少なくとも一部が、ジメチルシリコーンを架橋した構造を持つ架橋型シリコーン微粉末、ポリメチルシルセスキオキサンの微粉末、疎水化シリカ、または球状シリコーンゴム表面をポリメチルシルセスキオキサン粒子で被覆した複合微粉末である、請求項6に記載された化粧料。
 - 12. 前記F)粉体及び/又は着色剤の少なくとも一部が、フッ素基を有する粉体及び/又は着色剤である、請求項6又は11に記載された化粧料。
- 13. 前記G)界面活性剤が、分子中にポリオキシアルキレン鎖を有 20 する直鎖状または分岐状のシリコーンである、請求項6に記載された化 粧料。
 - 14. 前記G) 界面活性剤のHLBが2~8である請求項6又は13 に記載された化粧料。
- 15. 前記H)架橋型オルガノポリシロキサンが、0.65 mm²/
 25 秒 (25℃)~10.0 mm²/秒 (25℃)の低粘度シリコーンを、
 自重以上の量含んで膨潤する架橋型オルガノポリシロキサンである、詰

10

求項6に記載された化粧料。

- 16. 前記H)架橋型オルガノポリシロキサンが、分子中に二つ以上のビニル性反応部位を有すると共に、ケイ素原子に直接結合した水素原子との間で反応することにより、架橋構造を形成する架橋型オルガノポリシロキサンである、請求項6又は15に記載された化粧料。
- 17. 前記H)架橋型オルガノポリシロキサンが、ポリオキシアルキレン部分、アルキル部分、アルケニル部分、アリール部分、及びフルオロアルキル部分から選択された少なくとも一つの部分を架橋分子中に含有する架橋型オルガノポリシロキサンである、請求項6、16及び16の何れかに記載された化粧料。
- 18. 前記I)シリコーン樹脂が前記アクリル/シリコーン系共重合体以外のアクリル/シリコーン樹脂である、請求項6に記載された化粧料。
- 19. 前記I)シリコーン樹脂が、ピロリドン部分、長鎖アルキル部 分、ポリオキシアルキレン部分、フルオロアルキル部分、及びカルボン 酸などのアニオン部分から選択された少なくとも一種を分子中に含有するアクリル/シリコーン樹脂である、請求項6又は18に記載された化 粧料。
- 20. 前記I)シリコーン樹脂が、MQ、MDQ、MT、MDT、又20 はMDTQで表されるシリコーン網状化合物である請求項6に記載された化粧料。
 - 21. 前記 I) シリコーン樹脂が、ピロリドン部分、長鎖アルキル部分、ポリオキシアルキレン部分、フルオロアルキル部分、及びアミノ部分から選択された少なくとも一種を分子中に含有するシリコーン網状化合物である、請求項6又は20に記載された化粧料。
 - 22. 製品形状が、液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状

- 、ゲル状、粉末状、プレス状、多層状、ムース状、スプレー状、スティック状、又はペンシル状である、請求項5~21の何れかに記載された 化粧料。
- 23. 請求項5~21の何れかに記載された化粧料を構成成分の少なくとも一部としてなるスキンケア化粧料。
 - 24. 請求項5~21の何れかに記載された化粧料を構成成分の少なくとも一部としてなるメークアップ化粧料。
 - 25. 請求項5~21の何れかに記載された化粧料を構成成分の少な くとも一部としてなる頭髪化粧料。
- 10 26. 請求項5~21の何れかに記載された化粧料を構成成分の少なくとも一部としてなる制汗剤化粧料。
 - 27. 請求項5~21の何れかに記載された化粧料を構成成分の少なくとも一部としてなる紫外線防御化粧料。
- 28. 製品形状が、液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状 15 、ゲル状、粉末状、プレス状、多層状、ムース状、スプレー状、スティック状、又はペンシル状である、請求項23に記載されたスキンケア化 粧料。
- 29. 製品形状が、液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状、ゲル状、粉末状、プレス状、多層状、ムース状、スプレー状、スティ20 ック状、又はペンシル状である、請求項2.4 に記載されたメークアップ 化粧料。
 - 30. 製品形状が、液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状、ゲル状、粉末状、プレス状、多層状、ムース状、スプレー状、スティック状、又はペンシル状である、請求項25に記載された頭髪化粧料。
- 25 31. 製品形状が、液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状 、ゲル状、粉末状、プレス状、多層状、ムース状、スプレー状、スティ

WO 02/100356 PCT/JP02/05460

65

ック状、又はペンシル状である、請求項26に記載された制汗剤化粧料

32. 製品形状が、液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状、ゲル状、粉末状、プレス状、多層状、ムース状、スプレー状、スティック状、又はペンシル状である、請求項27に記載された紫外線防御化粧料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP02/05460

	SIFICATION OF SUBJECT MATTER C1 ⁷ A61K7/00, 7/48, 7/02, 7/02 7/32	25, 7/032, 7/06, 7/075,	7/42,			
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
B. FIELD	S SEARCHED .					
	ocumentation searched (classification system followed C1 A61K7/00, 7/48, 7/02, 7/02 7/32		7/42,			
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched						
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)						
	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where ap	opropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
Y .	JP 5-339125 A (Kose Corp.), 21 December, 1993 (21.12.93) Full text (Family: none)	,	1-32			
Y	JP 63-113081 A (Shiseido Co., Ltd.), 18 May, 1988 (18.05.88), Full text; particularly, examples 2.6, 2.9 & EP 212870 A2 & US 4801445 A & CA 1261208 A & DE 3683605 A		1-32			
Y	JP 9-157543 A (Shin-Etsu Che 17 June, 1997 (17.06.97), Full text; particularly, Par (Family: none)		1-32			
Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.						
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such document is document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search 22 August, 2002 (22.08.02) Date of mailing of the international search report 03 September, 2002 (03.09.02)						
Name and mailing address of the ISA/ Authorized officer						
Japanese Patent Office						
Facsimile N	ło.	Telephone No.				

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl⁷ A61K7/00, 7/48, 7/02, 7/025, 7/032, 7/06, 7/075, 7/4 2, 7/32

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl⁷ A61K7/00, 7/48, 7/02, 7/025, 7/032, 7/06, 7/075, 7/4 2, 7/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献・

し、 関連すると配められる文献				
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号		
Y	JP 5-339125 A(株式会社コーセー)1993.12.21 全文 (ファミリーなし)	1-32		
Y	JP 63-113081 A(株式会社資生堂)1988.05.18 全文、特に実施例2.6、2.9等 &EP 212870 A2 &US 4801445 A &CA 1261208 A &DE 3683605 A	1-32		

x C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 08. 02

国際調査報告の発送日

03.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便発見100-8015

郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 特許庁審査官(権限のある職員) 榎本 佳予子



9638

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

国際出願番号 PCT/JP02/05460

C (続き). 関連すると認められる文献				
引用文献の カテゴリー*			関連する 請求の範囲の番号	
Y	JP 9-157543 A (信越化学工業株式会社) 全文、特に【0009】 (ファミリーなし)		1-32	
i				
·				
	us.	•		
·				
		٠.		